

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
2. Februar 2012 (02.02.2012)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/013490 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

A01N 25/04 (2006.01) C11D 3/065 (2006.01)
A01N 25/24 (2006.01) C11D 3/36 (2006.01)
A61K 8/02 (2006.01) A61K 8/04 (2006.01)
A61K 8/55 (2006.01) A61P 1/00 (2006.01)
A61L 26/00 (2006.01) C11D 11/00 (2006.01)
C11D 3/00 (2006.01) A61L 9/05 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/061845

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. Juli 2011 (12.07.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2010 032 417.5 27. Juli 2010 (27.07.2010) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BUCK-CHEMIE GMBH [DE/DE]; Hertzstra-
ße 1, 71083 Herrenberg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LEIPOLD, Joachim
[DE/DE]; Memelstr. 37, 72760 Reutlingen (DE).
JAESCHKE, Edgar [DE/DE]; Ludwig-Richter-Weg 14,
70794 Filderstadt (DE). FRITZ, Matthias [DE/DE]; He-
gelweg 5, 72810 Gomaringen (DE).

(74) Anwalt: MAMMEL, Ulrike; Mammel und Maser, Tilsit-
ter Str. 3, 71065 Sindelfingen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

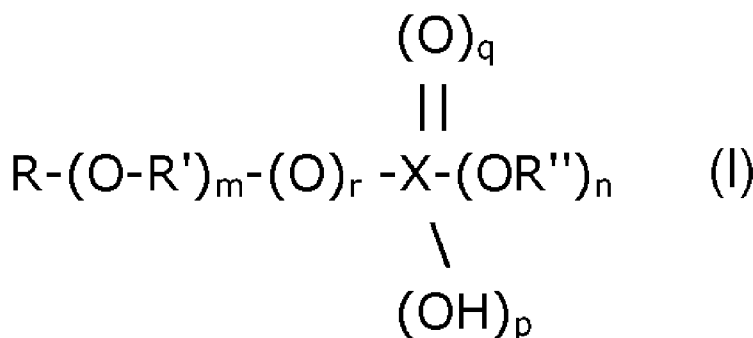
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

— mit geänderten Ansprüchen gemäß Artikel 19 Absatz 1

(54) Title: ADHERING ACIDIC SANITARY CLEANER AND FRAGRANCER

(54) Bezeichnung : HAFTENDES SAURES SANITÄRREINIGUNGS- UND BEDUFTUNGSMITTEL



(57) Abstract: The invention relates to a sanitary composition for cleaning and/or disinfecting and/or for fragrance release, which composition is applicable directly to the sanitary unit, adheres there and can be rinsed off only after a relatively large number of rinse operations, and which composition comprises surfactants and at least one adhesion promoter, said adhesion promoter being an oxo acid of the following formula (I) and R being an alkyl or aryl radical, R' an alkyl or hydroxyalkyl group, R'' an alkyl, aryl or alkoxyalkyl radical, X a main group element of main groups 5 or 7 from the 3rd period, selenium, tellurium or a transition group element, m = 1 to 50, n = 0, 1, 2, q = 1, 2, r = 0, 1 and p = 1, 2, and the viscosity of the composition, measured with a Haake viscometer, plate-cone system, PK 5 1° sensor, shear rate of 25 s⁻¹ and 20°C, is at least 15 000 mPas.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Sanitärmittel zum Reinigen und/oder Desinfizieren und/oder zur Duftstoffabgabe, welches Mittel unmittelbar auf den Sanitärgegenstand applizierbar ist, dort haftet und erst nach einer größeren Anzahl von Spülvorgängen abspülbar ist und welches Mittel Tenside

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 2012/013490 A1



und wenigstens einen Haftvermittler umfasst, wobei der Haftvermittler eine Oxosäure der nachfolgenden Formel (I) ist und R ein Alkyl- oder Arylreste, R' eine Alkyl- oder Hydroxyalkyl- gruppe, R'' ein Alkyl-, Aryl oder Alkoxyalkylrest, X ein Hauptgruppen- element der 5. oder 7. Hauptgruppe ab der 3. Periode, Selen, Tellur oder ein Nebengruppenelement, m = 1 bis 50, n = 0, 1, 2, q = 1, 2, r = 0, 1 und p = 1, 2 ist und die Viskosität des Mittels, gemessen mit einem Haake-Viskosimeter, System Platte-Kegel, Sensor PK 5 1°, Schergefälle von 25 s⁻¹ und 20 °C wenigstens 15.000 mPas beträgt.

Haftendes saures Sanitärreinigungs- und Beduftungsmittel

Die Erfindung betrifft haftende Sanitärreinigungs- und Beduftungsmittel zum Reinigen und/oder Desinfizieren und/oder zur Duftstoffabgabe für Sanitärgegenstände wie Toilettenspülbecken, die sich auch zur Entfernung von Kalk und Urinstein eignen.

Solche haftenden Sanitärmittel sind viskose, im Allgemeinen pastöse Gele, die aus einem entsprechenden Behältnis direkt auf der Oberfläche des Sanitärgegenstandes aufgebracht werden, dort haften und erst nach einer größeren Anzahl von Spülvorgängen abspülbar sind. Im Allgemeinen sind diese Mittel wenigstens teilweise flüssigkristallin.

Durch die direkte Haftung des Mittels auf der Oberfläche des Sanitärgegenstandes ist es nicht erforderlich, zusätzlich Behältnisse wie die sogenannten „WC-Körbchen“ vorzusehen, deren Benutzung vom Verbraucher insbesondere beim Ersetzen des Sanitärmittels und beim Putzen der Toilette als unhygienisch empfunden wird.

Solche haftenden Sanitärmittel sind aus der WO 99/66017 bekannt. Sie umfassen neben Tensiden, Wasser und Duftstoffen auch Haftvermittler, beispielsweise aus der Klasse der nichtionischen Tenside wie den Polyalkoxyalkanen und sind viskose, feste oder pastöse Mittel. Eine polarisationsmikroskopische Untersuchung der aus dieser Druckschrift bekannten Reinigungsmittel zeigt, dass die Mittel flüssigkristalline Phasen, insbesondere aus hexagonalen Strukturen, umfassen.

Um ein Austrocknen der Oberfläche dieser haftenden Mittel zu verhindern und eine unabhängig von der Anzahl der Spülungen ansehnliche und glatte Oberfläche bereitzustellen, wird in der DE 100 48 887 A1 vorgeschlagen, dem Mittel zusätzlich eine aliphatische Di-, Oligo- oder Polyhydroxyverbindung oder deren Ether zuzusetzen.

Aus der EP 1 318 191 ist ein Sanitärmittel bekannt, das als Haftvermittler Verbindungen aus der Gruppe der Oligo- oder Polyethylenoxid und/oder Oligo- und/oder Polypropylenoxid und/oder Oligo- und/oder

Polybutylenoxid umfassenden Blockpolymere, der Arylethoxylate oder der Alkyl-Arylethoxylate umfasst.

Diese bekannten haftenden Sanitärmittel lassen sich auf einfache und hygienische Art und Weise mit einer geeigneten Vorrichtung applizieren, haften an der Oberfläche des Sanitärgegenstands, behalten ihre Form bei und werden selbst unter Einwirkung von Wasser nicht als Ganzes herabgespült, sondern lösen sich erst nach einer Vielzahl von Spülungen nach und nach vollständig auf.

Weiterhin sind aus der DE 103 56 254 A1 haftende Sanitärmittel bekannt geworden, die anionische Tenside und nichtionische Tenside als Haftvermittler und Silikate als Verdicker umfassen.

Diese Mittel zeichnen sich durch gute Handhabbarkeit und eine gute Reinigungswirkung aus. Durch die direkte Applizierbarkeit des Mittels ist es nicht mehr erforderlich, dass der Verbraucher beim Nachfüllen ein möglicherweise verunreinigtes Toilettenkörbchen berühren muss. Auch kann der Verbraucher das Mittel in der von ihm gewünschten Menge aufbringen und ist nicht auf die vom Hersteller vorgesehene Packungsmenge beschränkt.

Ein weiterer Vorteil der bekannten gelförmigen haftenden Mittel ist, dass sich diese durch eine im Vergleich zu den Reinigungsmittelformkörpern deutlich bessere Duftfreisetzung auszeichnen.

Eine Vielzahl der bislang bekannten haftenden Sanitärmittel ist gelförmig. Aufgrund der Instabilität der Gelstruktur führt allerdings der Zusatz von ansonsten bei Sanitärmitteln üblichen Zusatzstoffen zu diesen Gelen häufig zur Zerstörung der Gelstruktur.

In der DE 10 2004 056 554 A1 ist eine Weiterentwicklung solcher haftenden Gele, die trotz Bleichmittelzugabe beständig sind, beschrieben.

Aus der WO 2009/106220 A1 ist eine Abwandlung der haftenden Mittel auf der Grundlage weiterer Klassen von speziellen Haftvermittlern bekannt, mit denen es gelungen ist, eine derart klebrige Masse bereitzu-

stellen, dass diese zur Befestigung von stückförmigen Mitteln in der Toilettenschüssel dienen kann, d.h. sozusagen als „Klebemittel“ für Rimblocks, Duftsteine oder Entkalkertabletten in der Toilette fungiert und sich dennoch nach und nach abspült.

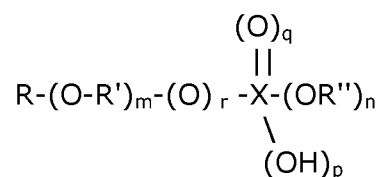
Die bislang bekannten haftenden Sanitärmittel sind neutral oder alkalisch und somit nicht wie die sauren Reiniger zur Entfernung von Kalk und Urinstein einsetzbar.

Der Zusatz der üblichen in Sanitärmitteln enthaltenen Säuren wie Amidosulfonsäure zu diesen haftenden meist gelförmigen Sanitärmitteln führt zur Zerstörung der Gelstruktur.

Aus der DE 19916182 A1 sind wässrige Zubereitungen für die Reinigung harter Oberflächen bekannt, die unter anderem Alkylaryletherphosphate enthalten. Die US 4,752,411 betrifft alkalische flüssige Reinigungsmittelzusammensetzungen, die unter anderem Phosphorsäureester enthalten. Aus der US 3,655,569 sind Mittel zur Reinigung harter Oberflächen bekannt, die unter anderem Phosphatester enthalten. Die US 3,432,494 und US 3,432,495 lehren Arylalkylarsensäuren und die US 2010/0158967 A1 lehrt biozide Formulierungen auf der Basis von Selenverbindungen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein haftendes Sanitärmittel mit einer guten Reinigungsleistung bereitzustellen, mittels dessen auch Kalk und Urinstein wirksam entfernt werden können.

Diese Aufgabe wird durch Sanitärmittel gelöst, die als Haftvermittler ein saures Salz einer Oxosäure der folgenden Formel umfassen:



wobei R Alkyl- oder Arylreste, R' eine Alkyl oder eine Hydroxyalkylgruppe, R'' ein Alkyl-, Aryl- oder Alkoxyalkylrest, X ein Hauptgruppenelement der 5. oder 7. Hauptgruppe ab der 3. Periode,

Selen, Tellur oder ein Nebengruppenelement, $m = 1$ bis 50, $n = 0, 1, 2$, $q = 1, 2$, $r = 0, 1$ und $p = 1, 2$ ist und wobei die Viskosität des Mittels, gemessen mit einem Haake-Viskosimeter, System Platte-Kegel, Sensor PK 5 1°, Schergefälle von 25 s^{-1} und 20°C wenigstens 15.000 mPas beträgt.

Dadurch, dass der erfindungsgemäße Haftvermittler sauer ist, ist er gegen Urinstein und Kalk wirksam. Zudem zeigt er ein gutes Haftvermögen auf harten Oberflächen, die nass oder trocken sein können (Keramik, Fliesen, Metall, Glas, Kacheln etc.), so dass die den erfindungsgemäßen Haftvermittler umfassenden Mittel auch die gewünschte Haftung aufweisen und nach dem Ankleben erst nach und nach wieder abgespült werden. Weiterhin weist er die Eigenschaften eines anionischen Tensides auf.

Mit dem erfindungsgemäßen sauren Haftvermittler wird – anders als bei den herkömmlichen Säuren wie Amidosulfonsäure – die Gelstruktur bei einem gelförmigen System nicht zerstört.

Unter Oxosäuren werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung alle sauerstoffhaltigen Säuren mit einem anorganischen Zentralatom verstanden.

Das Zentralatom X ist ein Element aus der 5. oder 7. Hauptgruppe oder das Element Selen oder Tellur aus der 6. Hauptgruppe oder ein Element aus der Nebengruppe des Periodensystems. Vorzugsweise ist X Phosphor, Arsen, Antimon, Selen, Tellur, Chlor, Brom, Jod, Mangan, Chrom, Molybdän, Wolfram, Gold, besonders bevorzugt sind Phosphor, Arsen, Chlor oder Brom.

Die Oxosäuren sind mit einem organischen Rest verestert, der einen endständige Alkyl- oder Arylrest R und eine Oligo- oder Polyethergruppe aufweist. Die Oligo- oder Polyethergruppe (OR') ist eine Oligo- oder Polyalkoxygruppe, die auch hydroxyliert sein kann, vorzugsweise eine Alkoxy- oder Hydroxyalkoxygruppe mit weniger als 8 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt eine C2 und C3, d.h. die Oligoethergruppe OR' ist eine Ethoxy, Propoxy oder Glycerylgruppe (O-C-C(H)(OH)-C-).

Der sich an die Etherfunktion anschließende endständige Rest R ist eine Alkylgruppe oder eine Arylgruppe, vorzugsweise ein C₈-C₂₂-Alkylrest (verzweigt oder unverzweigt) und ein Benzyl(aryl)rest, aber auch ein Heteroaromat.

Sofern die freie Oxosäure neben der mit dem Oligo/Polyetherrest veresterten OH-Gruppe und der freien OH-Gruppe noch weitere OH-Gruppen aufweisen sollte, können die weiteren OH-Gruppen ebenfalls verestert sein, sofern die Verbindung noch sauer reagiert.

In der Variante mit $r=0$ ist der Alkylrest R' direkt an das Zentralatom X gebunden und somit nicht über eine weitere Sauerstoffbrücke verbrückt. Diese Verbindungsklasse ist ebenfalls möglich, solange diese die erforderliche Acidität aufweisen.

Der Anteil der erfindungsgemäßen sauren Haftvermittler in dem Mittel sollte zwischen 1 Gew.% und 50 Gew.%, vorzugsweise zwischen 3 Gew.% und 30 Gew.% und besonders bevorzugt zwischen 5 Gew.% und 26 Gew.% betragen.

Als erfindungsgemäße Haftvermittler können beispielsweise saure Alkylpolyglykoetherphosphate eingesetzt werden.

Besonders bevorzugte Haftvermittler sind die sauren Alkylpolyglykoetherphosphate, die beispielsweise unter dem Handelsnamen Phosfetal von Zschimmer & Schwarz, Lahnstein, Deutschland, Crafol von der Firma Cognis oder Naxonac von der Firma Nease Performance Chemicals erhältlich sind.

Diese sauren anionischen Tenside sind als Phosphorsäureester weniger empfindlich gegenüber Härtebildnern des Wasser wie Calcium oder Magnesium, besitzen ein gutes Kalkseifendispergiervermögen, sind sehr beständig gegenüber Alkalien und mit anionischen, amphoteren und nicht-ionischen Tensiden verträglich. Weiterhin sind sie korrosionsschützend, vollständig biologisch abbaubar und entsprechen der Detergenzienverordnung der EG Nr. 648/2004.

Bei einem Anteil von ca. 25 Gew.% der besonders bevorzugten sauren Alkylpolyglykoetherphosphate in dem Mittel kann ein pH-Wert von ca. 3,9 erreicht werden (0,1 % Lösung), bei einem Anteil von nur etwa 5 % steigt der pH-Wert des Mittels auf 6,75 (0,1% Lösung). Um den in dem erfindungsgemäßen Mittel gewünschten niederen pH-Wert zu erhalten sollte der Anteil an sauren Alkylpolyglykoetherphosphate in dem Mittel somit wenigstens 18 Gew.% und vorzugsweise 25 Gew.% betragen.

Alkylpolyglykoetherphosphat bildet zusammen mit Wasser eine harte klebende saure weiße Masse, die klebrig ist und sich nach und nach abspült.

Ein nur das Alkylpolyglycoetherphosphate umfassendes Mittel ist sauer und zeigt die gewünschte Reinigungswirkung gegenüber Kalk und Urinstein, allerdings sind die Oberflächenspannung und das Schaumvermögen eines solchen Mittels gering.

Zur Verbesserung des Schaumvermögens und zur Absenkung der Oberflächenspannung können dem erfindungsgemäßen Mittel weitere Tenside zugesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform weist das erfindungsgemäße Mittel zur Verbesserung des Schaumvermögens anionische Fettalkoholethersulfate auf, die insbesondere aus der Gruppe der Ammoniumfettalkoholethersulfate mit vorzugsweise C₁₂-C₁₈-Alkylresten und 1 bis 6 EO ausgewählt werden. Ein besonders bevorzugtes anionisches Fettalkoholethersulfat ist Triisopropanolammoniumfettalkoholethersulfat mit 1,2 Propylenglykol, das beispielsweise bei Zschimmer & Schwarz unter dem Handelsnamen Zetesol TP 300 erhältlich ist.

Dieses anionische Tensid zeichnet sich durch ein sehr hohes Schaumvermögen und eine niedrige Oberflächenspannung aus, es reagiert in wässriger Lösung neutral, haftet in Kombination mit Wasser ebenfalls gut an der Oberfläche und lässt sich nach und nach abspülen.

Der Anteil an diesen anionischen Fettalkoholethersulfaten sollte in dem Mittel bis zu 60 Gew.%, vorzugsweise zwischen 10 Gew.% und 40 Gew.% und besonders bevorzugt zwischen 15 Gew.% und 25 Gew.% liegen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde festgestellt, dass bei der gemeinsamen Verwendung des sauren erfindungsgemäßen Haftermittlers mit dem anionischen Fettalkoholethersulfat ein saures, gut klebendes, erst nach einer Vielzahl von Spülvorgängen nach und nach abspülbares Mittel erhalten wird, das zudem gut schäumt und gut reinigt, da es eine niedrige Oberflächenspannung aufweist. Zudem lässt sich der gewünschte saure pH-Wert des Mittels einstellen und die sauren Eigenschaften des Mittels somit an die erforderliche Entkalkungsleistung anpassen. Ein weiterer Vorteil dieser Kombination der beiden Tenside besteht darin, dass beide an der nassen und trockenen Oberfläche die gewünschte Klebewirkung entfalten.

Vorzugsweise beträgt das Verhältnis der sauren Alkylpolyglykoetherphosphate zu anionischem Fettalkoholethersulfat zwischen 1:100 und 100:1, vorzugsweise 1:10 und 10:1.

Selbstverständlich ist es möglich, anstelle des anionischen Fettalkoholethersulfats auch ein anderes gut schäumendes und gut reinigendes Tensid zuzusetzen wie beispielsweise amphotere Tenside.

Das erfindungsgemäße Mittel kann weiterhin andere Tenside, Lösemittel, Duftstoffe, Farbstoffe, Desinfektionsmittel, Konservierungsstoffe wie zum Beispiel Isothiazolon-Derivate oder Schaumstabilisatoren wie Kokosfettsäuremono/Diethanolamid oder Alkylaminooxide umfassen, sofern die Zusätze unter sauren Bedingungen stabil sind.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Mittels ist, dass es ein hohes Parfümaufnahmevermögen besitzt und einen Parfümanteil von größer gleich 8 % aufweisen kann. Das Mittel umfasst gewöhnlich zwischen 2 Gew.% und 15 Gew.% und bevorzugt zwischen 4 Gew.% und 10 Gew.% Parfümöl.

Die erfindungsgemäßen Haftvermittler wie beispielsweise das bevorzugte anionische Alkylpolyglykoethersulfat bilden bei Zugabe von Wasser eine Knetmassenähnliche Substanz, die mit zunehmendem Wassergehalt im-

mer stärker eindickt, dann ein Viskositätsmaximum erreicht. Nach diesem Maximum nimmt die Viskosität bei Zugabe von weiterem Wasser wieder ab.

Die erfindungsgemäßen Rezepturen sind vorzugsweise so eingestellt, dass die Masse das Viskositätsmaximum noch nicht erreicht hat, d. h., dass die z.B. an der Toilettenschüssel befindliche Masse beim ersten Überspülen weiter eindickt und sich verfestigt.

Die für die Applikation ggf. erforderliche geringere Viskosität des Mittels kann beispielsweise durch Zugabe von polaren Lösemitteln wie Glycerin, Alkoholen wie Methanol oder Ethanol, aber auch unpolaren Lösemitteln wie den typischen Parfümlösemitteln oder auch Parfümöl selbst eingestellt werden. Je höher der Anteil an nicht wässrigen Lösemitteln in einer Masse, desto flüssiger wird das Mittel.

Die Konzentration von Wasser liegt im Allgemeinen zwischen 20 Gew.% und 80 Gew.%, vorzugsweise zwischen 30 Gew.% und 60 Gew.% und besonders bevorzugt zwischen 40 Gew.% und 50 Gew.%.

Der Anteil an nichtwässrigen Lösemitteln (einschließlich Parfümöl) in dem Mittel liegt im Allgemeinen zwischen 0,2 Gew.% und 20 Gew.%, vorzugsweise zwischen 1 Gew.% und 15 Gew.% und besonders bevorzugt zwischen 2 Gew.% und 14 Gew.%.

Das Verhältnis Tensid : Wasser beträgt vorzugsweise zwischen 0,9:1 und 1,2:1, und das Verhältnis Tensid : Gesamtlösemittel (einschließlich Parfümöl) liegt vorzugsweise zwischen 0,7:1 und 1,1:1.

Als weitere Tenside können prinzipiell alle bekannten anionischen und kationischen oder amphoteren Tenside eingesetzt werden.

Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C₉₋₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, das heißt Gemische aus Alkan- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten,

wie man sie beispielsweise aus C_{12-18} -Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht.

Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C_{12-18} -Alkanen, beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse beziehungsweise Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von alpha-Sulfofettsäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die alpha-sulfonylierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

Weitere geeignete anionische Tenside sind sulfurierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfurierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der $C_{12}-C_{18}$ -Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der $C_{10}-C_{20}$ -Oxoalkohole und diejenigen Halbestere sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN[®] erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C_{7-21} -Alkohole, wie 2-

Methyl-verzweigte C₉₋₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂₋₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet.

Weitere geeignete anionische Tenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxilierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈₋₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen. Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen. Die anionischen Tenside können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze, vor.

Als anionische Tenside werden erfindungsgemäß besonders bevorzugt Fettalkoholethersulfate, Alkylsulfate, Alkylbenzolsulfonate und/oder Alkansulfonate eingesetzt.

Bei den fakultativ enthaltenen zusätzlichen Parfümstoffen handelt es sich um die aus dem Stand der Technik gängigen. Als Beispiele seien genannt Gemische aus natürlichen und synthetischen Riechstoffen. Natürliche Riechstoffe sind Extrakte von Blüten (Lilie, Lavendel, Rosen, Jasmin, Neroli, Ylang-Ylang), Stengeln und Blättern (Geranium, Patchouli, Petitgrain), Früchten (Anis, Koriander, Kümmel, Wacholder), Fruchtschalen (Bergamotte, Zitrone, Orangen), Wurzeln (Macis, Angelica, Sellerie, Kardamon, Costus, Iris, Calmus), Hölzern (Pinien-, Sandel-, Guajak-, Zedern-, Rosenholz), Kräutern und Gräsern (Estragon, Lemongras, Salbei, Thymian), Nadeln und Zweigen (Fichte, Tanne, Kiefer, Latschen), Harzen und Balsamen (Galbanum, Elemi, Benzoe, Myrrhe, Olibanum, Opoponax). Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Zibet und Castoreum. Typische synthetische Riechstoffver-

bindungen sind Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind zum Beispiel Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-ter.-Butylcyclohesyl-acetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden zum Beispiel die linearen Alkanale mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cylamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen zum Beispiel die Jonone, alpha-Isomethylionen und Methylcedrylketon, zu den Terpenalkoholen Menthol, Anethol, Citronellol, Eugenol, Isoeugenol, Geraniol, Linalool, Nerol, Phenylethylalkohol, Tetrahydromyrcenol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene und Balsame. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen.

Auch ätherische Öle geringerer Flüchtigkeit, die meist als Aromakomponenten verwendet werden, eignen sich als Parfümöle, zum Beispiel Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzenöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeerenöl, Vetiveröl, Olibanöl, Galbanumöl, Labolanumöl und Lavandilöl. Vorzugsweise werden Bergamotteöl, Dihydromyrcenol, Lilial, Lyrat, Citronellol, Phenylethylalkohol, alpha-Hexylzimaldehyd, Geraniol, Benzylacetat, Cyclamenaldehyd, Linalool, Boisambrene Forte, Ambroxan, Indol, Hedione, Sandelice, Citronenöl, Mandarinenöl, Orangenöl, Allylamylglycolat, Cyclovertal, Lavandinöl, Muskateller, Salbeiöl, beta-Damascone, Geraniumöl Bourbon, Cyclohexylsalicylat, Vertofix Coeur, Iso-E-Super, Fixolide NP, Evernyl, Iraldein gamme, Phenylessigsäure, Geranylacetat, Benzylacetat, Rosenoxid, Romillat, Irotyl und Floramat allein oder in Mischungen, eingesetzt.

Die Menge der Dosierung ist abhängig von der gewünschten Duftintensität und liegt vorzugsweise im Bereich von 5 Gew.% – 20 Gew.%, besonders bevorzugt von 6 Gew.% bis 8 Gew.%. Besonders bevorzugt sind die Duftstoffe säurestabil.

Auch ist es möglich, dem erfindungsgemäßen Mittel Olefinsulfonate, Ethersulfate und/oder Tenside, insbesondere Säuremethyлтаuride als Schäumer mit Selbstreinigungswirkung zuzusetzen.

Um das Austrocknen des Mittel zu verhindern, kann das Mittel zusätzlich noch vorzugsweise zwischen 5 und 15 Gew.%, aliphatische Di-, Oligo- oder Polyhydroxyverbindungen oder deren Ether oder der Verbindung(en) aus der Gruppe Glycerin, 1,3-Dihydroxypropan, 1,3- oder 1,4-Dihydroxybutan, 1,3-Dihydroxyisobutan und/oder Pentaerythrit umfassen.

Der Formulierung können – falls gewünscht – auch Salze, wie beispielsweise Natriumsulfat, hinzugegeben werden, um die Auflösegeschwindigkeit zu erhöhen. Der Salzanteil kann bis zu 10 Gew.%, vorzugsweise bis zu 5 Gew.%, betragen.

Das erfindungsgemäße Mittel kann in hygienischer Weise ohne Berührung von mit dem WC-Becken verbundenen, möglicherweise verunreinigten Vorrichtungen aufgebracht und erneuert werden.

Ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Mittels besteht darin, dass es nach den Wünschen des Verbrauchers portionierbar ist. Wünscht der Verbraucher eine intensivere Reinigung oder wird die Toilette häufig benutzt, so kann entsprechend stärker dosiert werden.

Das erfindungsgemäße Mittel kann auch auf einfache Weise gleichzeitig an verschiedenen Stellen des Sanitärgegenstands appliziert werden, beispielsweise, um sowohl auf der rechten, als auch auf der linken Seite einer Toilettenschüssel eine gleichmäßige Reinigungswirkung zu erzielen.

Die erreichte Haftung ist an dem Sanitärgegenstand selbst bei einer Anbringung an einer senkrechten Fläche so gut, dass sich das Mittel sogar unter der zusätzlichen Krafteinwirkung von Spülwasserströmen nicht ablöst.

Die erfindungsgemäßen Sanitärmittel sind erst nach einer größeren Anzahl von Spülvorgängen abspülbar. Die Anzahl der Spülvorgänge richtet

sich natürlich nach der Zusammensetzung des jeweiligen Sanitärmittels, der aufgetragenen Menge sowie der Geometrie des aufgetragenen Sanitärmittels.

Vorzugsweise ist das erfindungsgemäße Mittel eine salbenartige pastöse, cremeartige oder gelförmige Masse, wobei die gelförmige Masse insbesondere flüssigkristallin ist und bevorzugt eine hexagonale Struktur aufweist. Die Gele sind im Wesentlichen formstabil, so dass sie nicht „herunterlaufen“ oder „tropfen“.

Die Gele lassen sich vorzugsweise über Tuben, vergleichbar den Zahnpastatuben, Spritzen oder Kartuschen in das Toilettenbecken einbringen und bleiben dort für eine Vielzahl von aufeinanderfolgenden Spülvorgängen haften.

Die an einem Haake-Viskosimeter, System Platte-Kegel, Sensor PK 5 1°, Schergefälle von 25 s^{-1} und 20°C zu bestimmenden Viskositäten dieser pastösen Gele betragen wenigstens 15.000 mPas. Üblicherweise sollten sie wenigstens 50.000 mPas, vorzugsweise wenigstens 90.000 mPas und besonders bevorzugt wenigstens 110.000 mPas betragen.

Die Spülzahlen des erfindungsgemäßen Mittels liegen beim Auftrag eines Streifens von 4 – 6 cm Länge, 2 cm Breite und 0,3 – 0,5 cm Dicke zwischen etwa 40 und 180.

Die erfindungsgemäßen Mittel sind vorzugsweise transparent.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen näher beschrieben.

1. Herstellung des erfindungsgemäßen Mittels

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mittel wird Wasser vorgelegt auf eine Temperatur $T > 80^\circ\text{C}$ erwärmt und der erfindungsgemäße saure Haftvermittler und ggf. weiteres Tensid und Lösemittel zugegeben und gerührt. Man erhält eine knetfähige Masse. Bei der Zugabe des Phosfetals „stockt“ die Masse und weist eine fast wachsartige Konsistenz auf.

Anschließend wird nach leichtem Abkühlen das wärmempfindliche Parfüm, das vorzugsweise säurestabil sein sollte, zugegeben und die Oberflächenspannung und die Spülzahlen bestimmt.

Falls gewünscht kann bei der Herstellung auch ein Farbstoff, beispielsweise ein 1% wässrige Rhodamin EB4-Lösung, zugegeben werden.

Um die Transparenz des Mittels zu erhöhen und den Einschluss von Luftblasen zu vermeiden sollte die Masse entgast werden.

Die gewünschte Schaumzahl und Oberflächenspannung können über die Menge des Fettalkoholethersulfats (wie z.B. Zetesol) eingestellt werden.

Die Verdickung in dem System Phosfetal/Wasser nimmt bei der Zugabe von Wasser zunächst zu, die Verdickung weist ein Maximum auf und nimmt dann bei weiterer Zugabe von Wasser wieder ab.

Die Konsistenz des Mittels kann durch Zugabe von Wasser oder anderen Lösemitteln wie beispielsweise polaren Lösemitteln (Alkohole, PEG 300, PEG 400) oder auch Parfüm eingestellt werden.

Bei der Herstellung wird die Masse so eingestellt, dass das Viskositätsmaximum noch nicht erreicht ist.

Die Masse verdickt nach der Herstellung nach Zugabe von weiterem Wasser nach (vergeht weiter). Um die verdickte Masse aus einem Applikator auftragen zu können, wird die einzufüllende Masse mit nichtwässrigem Lösemittel wie Alkohol oder Parfüm (Stellmittel) verdünnt. Beim ersten Überspülen der Masse in der Toilettenschüssel wird nichtwässriges Lösemittel sukzessive durch Wasser ersetzt. Dadurch dickt die Masse bis in das Viskositätsmaximum nach.

Die erhaltene Masse kann mit einem normalen Applikator auf eine trockene oder feuchte Oberfläche appliziert werden, haftet dort und ist erst nach einer größeren Anzahl von Spülvorgängen abspülbar.

Die so erhaltene Masse ist sauer, d.h. sie löst Kalk und Urinstein, und ist ein transparentes Gel.

2. Erfindungsgemäße Rezepturen

In **Tabelle I** sind verschiedene Rezepturen der erfindungsgemäß hergestellten Mittel zusammengestellt. Auch enthält diese Tabelle Angaben über die Konsistenz, das Klebeverhalten, die Spülzahl, den pH-Wert, die Oberflächenspannung und die Schaumzahlen der jeweiligen Mittel.

Als erfindungsgemäßer saurer Haftvermittler wurde das anionische Tenside Phosfetal 205, erhältlich bei Zschimmer & Schwarz, eingesetzt. Der pH-Wert einer 1% Lösung beträgt 2. Die Alkylgruppe ist eine C14- C18-Gruppe, die „Polyglykolether“-Gruppe weist zwischen 1 und 3 Glykoleinheiten auf.

Als anionisches Fettalkoholethersulfat wurde Triisopropanolammonium-fettalkoholethersulfat mit 1,2-Propylenglykol (TIPA-Laureth Sulfate (and) Propylene Glycol) eingesetzt, das bei Zschimmer & Schwarz unter dem Handelsnamen Zetesol TP 300 erhältlich ist. Der Fettalkoholrest weist zwischen 12 und 14 Kohlenstoffatome auf und ist mit 2,5 – 3 EO ethoxyliert. Die 2% wässrige Lösung dieses Tensids reagiert neutral (pH 7).

Als Parfüm wurde Orange Fun, erhältlich bei der Firma Givaudan, eingesetzt.

3. Bestimmung der Schaumzahlen und der Oberflächenspannung

Zur Bestimmung der Schaumzahlen überführt man 100 ml der auf 20 °C temperierten Stammlösung in einen 250 ml Mischzylinder und verschließt mit einem PTFE-Stopfen. Dann wird der Zylinder zwanzigmal hin und her geschwenkt (20mal auf den Kopf gestellt). Nach jeweils 30 sec, 5 Minuten und 30 Minuten wird das erzeugte Schaumvolumen (ml) abgelesen und notiert.

Die Bestimmung der Oberflächenspannung erfolgte mit dem Gerät BP2 der Fa. Krüss Blasendruckmessgeräte.

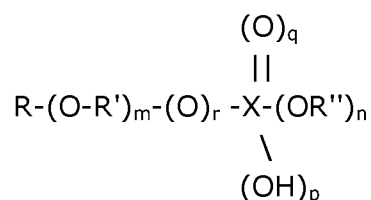
Tabelle I:

Versuch	1	2	3	4
	[%]	[%]	[%]	[%]
Zetesol TP 300	25	22,7	25	0
Phosfetal 205	25	22,7	25	50
Parfüm (Orange Fun)	8	7,27	5	5
Wasser	42	47,3	45	45
Summe	100	100	100	100
Konsistenz	viskos/ fließend	gestocktes Material	stockt unter Herstellung	stockt unter Herstellung
Spülzahl	./.	n.b.	> 187	n.b.
pH, 0,1%ige Lösung			3,94 (21,3 °C)	
klebt	nein (fließt)	ja	ja	ja
Oberflächen- spannung [mN/m]			67,2/59,1/54, 9	70,1; 6,3; 65,3
Schaum [30s, 5min., 30min.]			115/105/90	20; 15; 10
Summe Tensid	50	50	50	50
Tensid: Wasser	1,19	0,96	1,11	1,11
Tensid: Ge- samtlösemittel	1	0,83	1	1

Versuch	5	6	7	8	Hersteller
	[%]	[%]	[%]	[%]	
Zetesol TP 300	50	44,61	5,00	20	Zschimmer & Schwarz
Phosfetal 205	0	5,71	44,97	20	Zschimmer & Schwarz
Parfüm (Orange Fun)	5	4,95	5,06	20	Givaudan
Wasser	45	44,72	44,97	40	Demineralisiert
Summe	100	100	100	100	
Konsistenz	stockt unter Herstellung	stockt unter Herstellung	stockt unter Herstellung	Masse zu dünn	
Spülzahl	> 35	n.b.	n.b.	./.	
pH, 0,1%ige Lösung		6,75; (27,3°C)			
klebt	ja	ja	ja	klebt nicht	
Oberflächen- spannung [mN/m]	57,5; 45,9; 42,1	60/49,1/45,1			
Schaum [30s, 5min., 30min.]	190; 170; 160	125/110/100			
Summe Tensid	50	51,1	50	40	
Tensid: Wasser	1,11	1,13	1,11	1	
Tensid: Ge- samtlöse- mittel	1	1,01	1,00	0,67	

Patentansprüche

1. Sanitärmittel zum Reinigen und/oder Desinfizieren und/oder zur Duftstoffabgabe, welches Mittel unmittelbar auf den Sanitärgegenstand applizierbar ist, dort haftet und erst nach einer größeren Anzahl von Spülvorgängen abspülbar ist und welches Mittel Tenside und wenigstens einen Haftvermittler umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass der Haftvermittler eine Oxosäure der nachfolgenden Formel



ist und R ein Alkyl- oder Arylreste, R' eine Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppe, R'' ein Alkyl-, Aryl oder Alkoxyalkylrest, X ein Hauptgruppenelement der 5. oder 7. Hauptgruppe ab der 3. Periode, Selen, Tellur oder ein Nebengruppenelement, $m = 1$ bis 50, $n = 0, 1, 2$, $q = 1, 2$, $r = 0, 1$ und $p = 1, 2$ ist und die Viskosität des Mittels, gemessen mit einem Haake-Viskosimeter, System Platte-Kegel, Sensor PK 5 1°, Schergefälle von 25 s^{-1} und 20°C wenigstens 15.000 mPas beträgt.

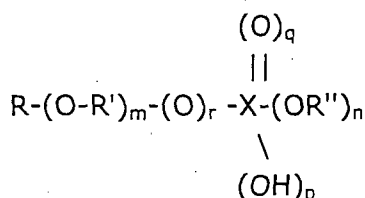
2. Sanitärmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass X Phosphor, Arsen, Antimon, Selen, Tellur, Chlor, Brom, Jod, Mangan, Chrom Molybdän, Wolfram, Gold und besonders bevorzugt Phosphor, Arsen, Schwefel, Chlor oder Brom ist.
3. Sanitärmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Haftvermittler ein Alkylpolyglykoetherphosphat ist.
4. Sanitärmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Haftvermittlers in dem Mittel zwischen 1 Gew.% und 50 Gew.%, vorzugsweise zwischen 3 Gew.% und 30 und besonders bevorzugt zwischen 5 Gew.% und 26 Gew.% beträgt.

5. Sanitärmittel nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich anionische und/oder nichtionische und/oder amphotere und/oder nichtionische Tenside umfasst.
6. Sanitärmittel nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel Fettalkoholethersulfate umfasst.
7. Sanitärmittel nach Anspruch 6, dass der Anteil an Fettalkoholethersulfaten bis zu 60 Gew.%, vorzugsweise zwischen 10 Gew.% und 40 Gew.% und besonders bevorzugt zwischen 15 Gew.% und 25 Gew.% beträgt.
8. Sanitärmittel nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel Wasser, vorzugsweise in einer Konzentration zwischen 20 Gew.% und 80 Gew.%, vorzugsweise zwischen 30 Gew.% und 60 Gew.%, besonders bevorzugt zwischen 40 Gew.% und 50 Gew.% umfasst.
9. Sanitärmittel nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel Parfümöl, vorzugsweise in einer Konzentration zwischen 2 Gew.% und 15 Gew.%, vorzugsweise zwischen 4 Gew.% und 10 Gew.%, umfasst.
10. Sanitärmittel nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Spülzahlen des Mittels, bestimmt an einen auf einer Toilettenschüssel aufgetragenen Streifen mit 4 bis 6 cm Länge, 2 cm Breite und 0,3 bis 0,5 cm Dicke zwischen 40 und 180 liegen.
11. Sanitärmittel nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel transparent ist.
12. Sanitärmittel nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel gelförmig ist.

GEÄNDERTE ANSPRÜCHE

beim Internationalen Büro eingegangen am 19. Oktober 2011 (19.10.2011)

1. Sanitärmittel zum Reinigen und/oder Desinfizieren und/oder zur Duftstoffabgabe, welches Mittel unmittelbar auf den Sanitärgegenstand applizierbar ist, dort haftet und erst nach einer größeren Anzahl von Spülvorgängen abspülbar ist und welches Mittel Tenside und wenigstens einen Haftvermittler umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass der Haftvermittler eine Oxosäure der nachfolgenden Formel



ist und R ein Alkyl- oder Arylreste, R' eine Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppe, R'' ein Alkyl-, Aryl oder Alkoxyalkylrest, X aus der aus Phosphor, Arsen, Antimon, Selen, Tellur, Chlor, Brom, Jod, Mangan, Chrom, Molybdän, Wolfram und Gold bestehenden Gruppe ausgewählt wird, $m = 1$ bis 50, $n = 0, 1, 2$, $q = 1, 2$, $r = 0, 1$ und $p = 1, 2$ ist und die Viskosität des Mittels, gemessen mit einem Haake-Viskosimeter, System Platte-Kegel, Sensor PK 5 1°, Schergefälle von 25 s^{-1} und 20°C wenigstens 15.000 mPas beträgt.

2. Sanitärmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Haftvermittler ein Alkylpolyglykoetherphosphat ist.
3. Sanitärmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Haftvermittlers in dem Mittel zwischen 1 Gew.% und 50 Gew.% beträgt.
4. Sanitärmittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Haftvermittlers in dem Mittel zwischen 3 Gew.%² und 30 Gew.% beträgt.

5. Sanitärmittel nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich anionische und/oder nichtionische und/oder amphotere und/oder nichtionische Tenside umfasst.
6. Sanitärmittel nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel Fettalkoholethersulfate umfasst.
7. Sanitärmittel nach Anspruch 6, dass der Anteil an Fettalkoholethersulfaten bis zu 60 Gew.%, beträgt.
8. Sanitärmittel nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel Wasser in einer Konzentration zwischen 20 Gew.% und 80 Gew.% umfasst.
9. Sanitärmittel nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel Parfümöl umfasst.
10. Sanitärmittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es Parfüm in einer Konzentration zwischen 2 Gew.% und 15 Gew.% umfasst.
11. Sanitärmittel nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Spülzahlen des Mittels, bestimmt an einen auf einer Toilettenschüssel aufgetragenen Streifen mit 4 bis 6 cm Länge, 2 cm Breite und 0,3 bis 0,5 cm Dicke zwischen 40 und 180 liegen.
12. Sanitärmittel nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel transparent ist.
13. Sanitärmittel nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel gelförmig ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/061845

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. A01N25/04	A01N25/24	A61K8/02
C11D3/00	C11D3/065	C11D3/36
C11D11/00	A61L9/05	A61K8/55
		A61K8/04
		A61L26/00
		A01P1/00
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
A61K A61L C11D A01N		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 196 23 571 A1 (HENKEL KGAA [DE] COGNIS DEUTSCHLAND GMBH [DE]) 18 December 1997 (1997-12-18) page 2, line 12 - line 18 page 2, line 41 - line 53 page 4, line 19 - line 32 compounds I-IV examples R1-R5	1-12
A	WO 97/40133 A1 (COLGATE PALMOLIVE CO [US]) 30 October 1997 (1997-10-30) page 1, line 4 - line 7 page 8, line 8 - page 10, line 16 page 10, line 17 - line 25 example 1 ----- -/-	1-12
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
26 September 2011		06/10/2011
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Habermann, Jörg

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/061845

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99/66017 A1 (BUCK CHEM TECH WERKE [DE]; DETTINGER JOHANNES [DE]; JAESCHKE EDGAR [DE] 23 December 1999 (1999-12-23) cited in the application page 6, line 1 - page 7, line 14 page 7, line 27 - page 8, line 3 page 9, line 8 - line 11 -----	1-12
A	GB 2 397 823 A (RECKITT BENCKISER NV [NL]) 4 August 2004 (2004-08-04) page 1, line 3 - line 4 compounds I-II Tabelle: Seite 7-8 -----	1-12
A	DE 10 2004 056554 A1 (BUCK CHEM TECH WERKE [DE]) 24 May 2006 (2006-05-24) cited in the application paragraphs [0001], [0038] - [0041], [0081], [0085] - [0089] -----	1-12
A	DE 10 2008 051173 A1 (BUCK CHEM TECH WERKE [DE]) 15 April 2010 (2010-04-15) paragraphs [0001], [0029] - [0041], [0075], [0090] -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/061845

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19623571	A1	18-12-1997	AT 204321 T 15-09-2001
		WO 9747718 A2 18-12-1997	
		EP 0906404 A2 07-04-1999	
		ES 2161468 T3 01-12-2001	
		PT 906404 E 28-02-2002	
WO 9740133	A1	30-10-1997	AT 210720 T 15-12-2001
		AU 721022 B2 22-06-2000	
		AU 2602297 A 12-11-1997	
		BR 9708793 A 03-08-1999	
		CA 2252985 A1 30-10-1997	
		DE 69709093 D1 24-01-2002	
		DE 69709093 T2 31-10-2002	
		DK 900270 T3 15-04-2002	
		EP 0900270 A1 10-03-1999	
		ES 2170383 T3 01-08-2002	
		NZ 332326 A 28-05-1999	
		PT 900270 E 28-06-2002	
		US 5707952 A 13-01-1998	
WO 9966017	A1	23-12-1999	AT 218158 T 15-06-2002
		DE 19826293 A1 23-03-2000	
		WO 9966021 A1 23-12-1999	
		EP 1086199 A1 28-03-2001	
		EP 1086204 A1 28-03-2001	
		ES 2177289 T3 01-12-2002	
		PT 1086199 E 31-10-2002	
		US 6667286 B1 23-12-2003	
GB 2397823	A	04-08-2004	AT 340234 T 15-10-2006
		AU 2004208552 A1 12-08-2004	
		DE 602004002462 T2 13-09-2007	
		EP 1597342 A2 23-11-2005	
		ES 2268626 T3 16-03-2007	
		WO 2004067194 A2 12-08-2004	
DE 102004056554	A1	24-05-2006	AR 051773 A1 07-02-2007
		AU 2005309096 A1 01-06-2006	
		EP 1817399 A1 15-08-2007	
		WO 2006056301 A1 01-06-2006	
		US 2008255017 A1 16-10-2008	
DE 102008051173	A1	15-04-2010	NONE

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/061845

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. A01N25/04 A01N25/24 A61K8/02 A61K8/55 A61L26/00 C11D3/00 C11D3/065 C11D3/36 A61K8/04 A01P1/00 C11D11/00 A61L9/05		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) A61K A61L C11D A01N		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 196 23 571 A1 (HENKEL KGAA [DE] COGNIS DEUTSCHLAND GMBH [DE]) 18. Dezember 1997 (1997-12-18) Seite 2, Zeile 12 - Zeile 18 Seite 2, Zeile 41 - Zeile 53 Seite 4, Zeile 19 - Zeile 32 Verbindungen I-IV Beispiele R1-R5 -----	1-12
A	WO 97/40133 A1 (COLGATE PALMOLIVE CO [US]) 30. Oktober 1997 (1997-10-30) Seite 1, Zeile 4 - Zeile 7 Seite 8, Zeile 8 - Seite 10, Zeile 16 Seite 10, Zeile 17 - Zeile 25 Beispiel 1 ----- -/--	1-12
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 26. September 2011		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 06/10/2011
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Habermann, Jörg

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 99/66017 A1 (BUCK CHEM TECH WERKE [DE]; DETTINGER JOHANNES [DE]; JAESCHKE EDGAR [DE] 23. Dezember 1999 (1999-12-23) in der Anmeldung erwähnt Seite 6, Zeile 1 - Seite 7, Zeile 14 Seite 7, Zeile 27 - Seite 8, Zeile 3 Seite 9, Zeile 8 - Zeile 11 -----	1-12
A	GB 2 397 823 A (RECKITT BENCKISER NV [NL]) 4. August 2004 (2004-08-04) Seite 1, Zeile 3 - Zeile 4 Verbindungen I-II Tabelle: Seite 7-8 -----	1-12
A	DE 10 2004 056554 A1 (BUCK CHEM TECH WERKE [DE]) 24. Mai 2006 (2006-05-24) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0001], [0038] - [0041], [0081], [0085] - [0089] -----	1-12
A	DE 10 2008 051173 A1 (BUCK CHEM TECH WERKE [DE]) 15. April 2010 (2010-04-15) Absätze [0001], [0029] - [0041], [0075], [0090] -----	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/061845

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19623571	A1	18-12-1997	AT 204321 T 15-09-2001
		WO 9747718 A2	18-12-1997
		EP 0906404 A2	07-04-1999
		ES 2161468 T3	01-12-2001
		PT 906404 E	28-02-2002

WO 9740133	A1	30-10-1997	AT 210720 T 15-12-2001
		AU 721022 B2	22-06-2000
		AU 2602297 A	12-11-1997
		BR 9708793 A	03-08-1999
		CA 2252985 A1	30-10-1997
		DE 69709093 D1	24-01-2002
		DE 69709093 T2	31-10-2002
		DK 900270 T3	15-04-2002
		EP 0900270 A1	10-03-1999
		ES 2170383 T3	01-08-2002
		NZ 332326 A	28-05-1999
		PT 900270 E	28-06-2002
		US 5707952 A	13-01-1998

WO 9966017	A1	23-12-1999	AT 218158 T 15-06-2002
		DE 19826293 A1	23-03-2000
		WO 9966021 A1	23-12-1999
		EP 1086199 A1	28-03-2001
		EP 1086204 A1	28-03-2001
		ES 2177289 T3	01-12-2002
		PT 1086199 E	31-10-2002
		US 6667286 B1	23-12-2003

GB 2397823	A	04-08-2004	AT 340234 T 15-10-2006
		AU 2004208552 A1	12-08-2004
		DE 602004002462 T2	13-09-2007
		EP 1597342 A2	23-11-2005
		ES 2268626 T3	16-03-2007
		WO 2004067194 A2	12-08-2004

DE 102004056554	A1	24-05-2006	AR 051773 A1 07-02-2007
		AU 2005309096 A1	01-06-2006
		EP 1817399 A1	15-08-2007
		WO 2006056301 A1	01-06-2006
		US 2008255017 A1	16-10-2008

DE 102008051173	A1	15-04-2010	KEINE
